

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 201 787
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86105794.1

(51) Int. Cl.4: C08G 81/02

(22) Anmeldetag: 26.04.86

(30) Priorität: 04.05.85 DE 3516070

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.11.86 Patentblatt 86/47(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

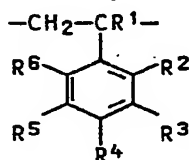
(72) Erfinder: Taubitz, Christof, Dr.
In der Dreispitz 15
D-6706 Wachenheim(DE)
Erfinder: Seiler, Erhard, Dr.
Erpolzheimer Strasse 1
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Hambrecht, Juergen, Dr.
Am Klosterwald 31
D-4400 Muenster-Hiltrup(DE)

(54) Copolymeres mit Styrol-Acrylnitril-Copolymeren in der Hauptkette und über Benzylbrücken gebundenen Polymerisaten in der Seitenkette (Kammpolymere).

(57) Die Erfindung betrifft Copolymere mit Durchschnittsmolekulargewichten (Gewichtsmittel \bar{M}_w) von 10 000 bis 2 Millionen, die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln I, II und III in den nachfolgend

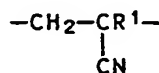
genannten Bereichen in Mol.%, bezogen auf das Copolymere, einpolymerisiert enthalten

I 40 bis 90 Mol.% der Einheit



EP 0 201 787 A2

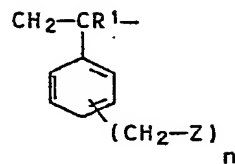
II 10 bis 60 Mol.% der Einheit



und

III 0,01 bis 10 Mol.% der Einheit

Rank Xerox



wobei stehen für R^1 bis R^6 = Wasserstoff oder C_1 -bis C_8 -Alkylreste; n = 1, 2 oder 3 und wobei der Rest Z ein durch anionische Polymerisation mit vorzugsweise Lithiumverbindungen hergestelltes Polymerisat mit Durchschnittsmolekulargewichten (Gewichtsmittel \bar{M}_w) von 2000 bis 1 Million darstellt.

Die Copolymeren werden zur Herstellung von Mischungen mit anderen Polymeren oder zur Herstellung von Formteilen verwendet.

Copolymeres mit Styrol-Acrylnitril-Copolymeren in der Hauptkette und über Benzylbrücken gebundenen Polymerisaten in der Seitenkette (Kammpolymere)

Die Erfindung betrifft Kammpolymere mit S/AN-Copolymerisaten in der Hauptkette und anionisch erzeugten Polymerisaten als Seitenkette.

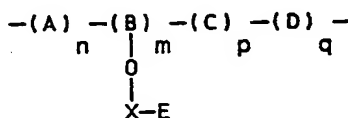
Zum Stand der Technik nennen wir

(1) Deutsche Patentanmeldung P 34 44 788.1 -O.Z. 37 486,

(2) Deutsche Patentanmeldung P 34 44 787.3 -O.Z. 37 487 und

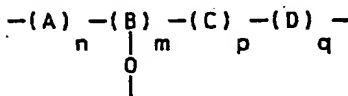
(3) Deutsche Patentanmeldung P 34 31 268.4 -O.Z. 37 292.

In (1) und (2) sind Kammpolymere mit Strukturereinheiten der allgemeinen Formel



beschrieben.

Sie setzen sich zusammen aus den polymeren Einheiten der Hauptkette der allgemeinen Formel



wobei X = der Rest eines bifunktionellen Kopplungsmittels aus einer organischen oder anorganischen Verbindung und E = durch anionische Polymerisation erhaltene Styrolcopolymere oder Dien-Polymere sind.

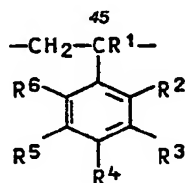
In (3) sind Kammpolymere beschrieben, die Poly(phenylenether) in der Seitenkette enthalten, wobei die Seitenketten über Benzylbrücken etherartig mit den Hauptketten verbunden sind.

Nachteilig ist die relativ aufwendige Herstellung und die geringe Hydrolysestabilität der aus (1) oder (2) bekannten Kammpolymeren. Aufgabe war es, Kammpolymere zu finden, die diese Nachteile nicht zeigen.

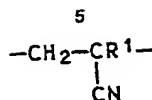
Die Lösung der Aufgabe gelingt durch Kammpolymere gemäß Patentanspruch 1.

Die Erfindung betrifft daher Copolymere mit Durchschnittsmolekulargewichten (Gewichtsmittel \bar{M}_w) von 10 000 bis 2 Millionen, die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln I, II und III in den nachfolgend genannten Bereichen in Mol.%, bezogen auf das Copolymere aus I bis III, einpolymerisiert enthalten

I 40 bis 90 Mol.% der Einheit



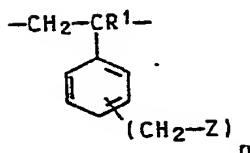
II 10 bis 60 Mol.% der Einheit



und

10

III 0,01 bis 10 Mol.% der Einheit



20

wobei stehen für R¹ bis R⁶ = Wasserstoff oder C₁-bis C₈-Alkylreste; n = 1, 2 oder 3 und wobei der Rest Z ein durch anionische Polymerisation mit vorzugsweise Lithiumverbindungen hergestelltes Polymerisat mit Durchschnittsmolekulargewichten (Gewichtsmittel \overline{M}_w) von 2000 bis 1 Million darstellt.

Nachstehend wird der Aufbau des erfindungsgemäßen Copolymeren aus den Struktureinheiten sowie die Herstellung derselben beschrieben.

Das Copolymere ist aufgebaut aus den Struktureinheiten I, II und III bzw. es enthält diese einpolymerisiert und zwar in folgenden Anteilen:

40 bis 90 Mol.%, vorzugsweise 45 bis 70 Mol.% der Einheit I

10 bis 60 Mol.%, vorzugsweise 30 bis 50 Mol.% der Einheit II

0,01 bis 10 Mol.%, vorzugsweise 0,02 bis 5 Mol.% der Einheit III.

Das erfindungsgemäße Copolymere kann darüber hinaus noch 1 bis 20 Mol.%, vorzugsweise 3 bis 10 Mol.% Struktureinheiten IV aufweisen (Σ der Struktureinheiten Mol.% = 100).

Die erfindungsgemäßen Polymeren weisen durchschnittliche Gesamt-molekulargewichte (Gewichtsmittel \overline{M}_w) von 10.000 bis 2.000.000, bevorzugt 20.000 bis 100.000 auf, wobei das Molekulargewicht jeweils gemessen wurde durch

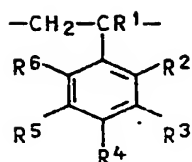
Gelpermeationschromatographie in 0,25 gew.%iger Tetrahydrofuranlösung bei 23°C und einer Durchflußgeschwindigkeit von 1,2 ml/min (vgl. G. Glöckner, "Polymercharakterisierung durch Flüssigkeits-Chromatographie", Verlag A. Hüttig, Heidelberg, 1982).

Die neuen Copolymeren enthalten Struktureinheiten bzw. Strukturelemente der eingangs gekennzeichneten allgemeinen Formeln I, II und III einpolymerisiert. Es handelt sich bei den Copolymeren um makromolekulare Stoffe, die ganz oder im wesentlichen oder teilweise aus wiederkehrenden Einheiten der Formeln I, II und III bestehen, worin der Formelteil $[-\text{CH}_2-\text{CR}^1-]$ ein Teil der Polymerkette ist. Die Copolymeren enthalten in den Seitenketten als Substituenten die $-\text{Ar}-(\text{CH}_2-\text{Z})_n$ und CN-Reste. Die erfindungsgemäßen Copolymeren bestehen entweder aus Copolymeren, welche nur die oben aufgeführten Struktureinheiten I, II und III enthalten oder aus Copolymeren, die neben den Struktureinheiten I, II und III noch andere Strukturelemente enthalten, die sich von anderen copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Verbindungen ableiten (Einheit IV). Alle einpolymerisierten Struktureinheiten können statistisch, d.h. beliebig über die Hauptkette verteilt, alternierend und/oder blockartig im Copolymeren der Hauptkette verteilt sein. Derartige Anordnungen von Monomereinheiten in Copolymeren sind an sich bekannt, so daß sich eine weitere Erläuterung erübrigt.

In der Struktureinheit der allgemeinen Formel I

55

4

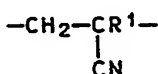


I

bedeutet R^1 = Wasserstoff oder einen C_1 -bis C_8 -Alkylrest, insbesondere Wasserstoff oder einen Methylrest und R^2 bis R^6 = Wasserstoff, C_1 -bis C_8 -Alkyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl. Die Monomeren der Einheit I enthalten keine Chlormethylgruppen. Besonders geeignet zum Aufbau von I sind Styrol, α -Methylstyrol und Vinyltoluol. Die Einheit der allgemeinen Formel I ist in den Copolyme-

ren bevorzugt in Mengen von 40 bis 95 Gew.%, enthalten. Ein besonders bevorzugtes Copolymeres besteht aus 50 bis 89,5 Gew.% der Einheit I, 10 bis 35 Gew.% der Einheit II und 0,5 bis 10 Gew.% der Einheit III.

Bei der in den polymeren Einheiten der Hauptkette vorhandenen Einheit II

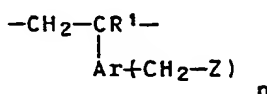


II

handelt es sich um einpolymerisierte, Nitrilgruppen enthaltende Monomere, wobei R^1 = H oder ein C_1 -bis C_8 -Alkylrest, bevorzugt H oder CH_3 , d.h. bevorzugt handelt es sich um Acrylnitril oder Methacrylnitril. Die Struktureinheit der allgemeinen Formel II

ist in den erfindungsgemäßen Polymeren bevorzugt in Mengen von 1 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.%, enthalten.

In der Struktureinheit III

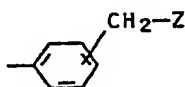


III

bedeutet R^1 Wasserstoff oder einen C_1 -bis C_8 -Rest, bevorzugt ist Wasserstoff oder ein Methylrest. Der Formelteil Ar bedeutet einen gegebenenfalls mit Alkyl-und/oder Arylresten substituierten aromatischen Rest mit 6 bis 14 C-Atomen, wobei ein Phenylrest bevorzugt ist. Bevorzugt sind ein oder zwei ($\text{Z}-\text{CH}_2$)-Reste im aromatischen Rest Ar vorhanden ($n = 1, 2$, maximal 3). Der in der Seitenkette der Struktureinheit I befindliche Formelteil Z

bedeutet dabei ein Polymerisat oder Copolymerisat das durch anionische Polymerisation hergestellt worden ist. Dieses (Co)Polymerisat Z weist Molekulargewichte (Gewichtsmittel \bar{M}_w), bestimmt nach der vorstehend angegebenen Methode, von 2.000 bis 1 Million, insbesondere von 5.000 bis 100.000, vorzugsweise von 10.000 bis 80.000 auf.

Die Seitenketten bestehen bevorzugt aus



wobei für Z beispielhaft die durch anionische Polymerisation gewonnenen Polymeren genannt seien. Diese bestehen bevorzugt aus Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, Butadien, Isopren und 2,3-Dimethylbutadien. Die anionische Polymerisation wird bekanntermaßen vorzugsweise durch OrganoLithiumverbindungen, wie sec.-Butyl-Lithium, gestartet. Die anionischen Polymeren können Homopolymerisate

oder Copolymerisate sein, wobei die Copolymeren statistisch oder blockartig aufgebaut sein können. Solche Polymere sind von M. Szwarc in "Advances in Polymer Science", No. 49, S. 1-181, Springer-Verlag Berlin 1983 und L.J. Fetters, "Advances in Polymer Science", No. 56, S. 1-90, 1984, be-

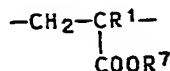
schrieben. Besonders bevorzugt sind Polymere Z, die vorwiegend oder ausschließlich Styrol enthalten.

Die Struktureinheit der allgemeinen Formel III ist in den erfindungsgemäßen Polymeren bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 99, besonders bevorzugt von 0,5 bis 20 Gew.% enthalten.

Der Gewichtsanteil an Polymeren Z im erfindungsgemäßen Copolymeren beträgt 5 bis 95, bevorzugt 20 bis 80 Gew.%.

Die Struktureinheit III leitet sich aus einem Umsetzungsprodukt aus insbesondere Chlormethylstyrol, besonders bevorzugt von dem eines Gemisches aus m-Chlormethylstyrol und p-Chlormethylstyrol und einem durch anionische Polymerisation erhaltenen Polymeren Z ab, wobei letzteres mit funktionellen Li- oder anderen reaktiven Gruppen versehen ist.

Das erfindungsgemäße Copolymere kann zusätzlich noch die Struktureinheit IV



15

aufweisen, wobei R^1 = Wasserstoff oder einen C₁-bis C₈-Alkylrest und R^7 einen C₁-bis C₁₂-Alkyl- oder Cycloalkylrest darstellen. Bevorzugt wird Methylmethacrylat zum Aufbau der Struktureinheit IV verwendet.

Bei den bevorzugten Copolymeren gemäß der Erfindung handelt es sich um makromolekulare Stoffe, bei denen an Styrol- und Acrylnitril-Hauptketten Seitenketten gebunden sind, die durch anionische Polymerisation hergestellt wurden. Im besonderen bestehen die Seitenketten aus Polystyrol. Die Polymeren eignen sich als Verträglichmacher von SAN bzw. ABS mit Polyphenylenoxid.

Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren

Die erfindungsgemäßen Polymeren können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden (vgl. insbes. (3) und die dort genannte Literatur).

Das erfindungsgemäße Copolymere wird bevorzugt hergestellt, indem man Monomere copolymerisiert, so daß sie die Struktureinheiten I, II und III (gegebenenfalls IV) enthalten. Die Copolymerisation erfolgt dabei nach den dem Fachmann bekannten Methoden. Bevorzugt werden die Monomeren durch kontinuierliche radikalische Polymerisation in Lösung oder Masse hergestellt. Die erhaltenen Polymeren, die die Hauptkette bilden und die eine

an einen Phenylkern gebundene Chlormethyl- oder Brommethyl-Gruppe enthalten, werden mit dem durch anionische Polymerisation erhaltenen Polymeren Z umgesetzt. Das durch anionische Polymerisation erhaltene Polymere mit dem "lebenden" Anion am Kettenende wird dabei vorzugsweise bei tiefer Temperatur mit der Halogenmethylgruppe der Struktureinheit III im oben beschriebenen Polymeren umgesetzt. Es ist jedoch auch möglich, das "lebende" Anion mit Ethylenoxid oder Propylenoxid umzusetzen und das entstehende Alkoholat bei vorzugsweise erhöhter Temperatur mit dem Halogenmethylgruppenhaltigen Polymeren der Hauptkette umzusetzen.

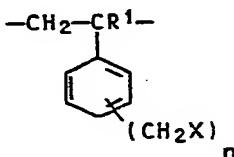
Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von Copolymeren gemäß Anspruch 1 besteht somit darin, daß das Copolymere hergestellt wird durch Umsetzung eines Polymeren mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel in den folgenden Proportionen:

40 bis 90 Mol.% von I

10 bis 60 Mol.% von II und

0,01 bis 10 Mol.% von

45



55

mit dem Living Anion $Z-(Li^+)$, welches nach der anionischen Polymerisation erhalten wird oder mit dem endverschlossenen anionisch erzeugten Polymeren $Z-CH_2-CH(R)_n-OH$, wobei Z^- ein durch anionische Polymerisation hergestelltes Polymeres und $R_n = H$ oder C_1 -bis C_{20} -Alkyl und $X =$ Halogen, bevorzugt Brom oder Chlor und $n = 1, 2$ oder 3 , vorzugsweise 1 , ist.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren können in der üblichen Weise modifiziert werden. Sie können daher z.B. Verstärkungs- und Füllstoffe, insbesondere Glasfasern, Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Gleit- und Flammenschutzmittel sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten. Als Verstärkungsmittel können z.B. Glasfasern, Glaskugeln, Kaolin, Quarz, Glimmer, Wollastonit, Talkum, Asbest, Titandioxid, Aluminiumoxid, Micovit, Kreide oder calciniertes Aluminiumsilikat eingesetzt werden.

Sie können auf herkömmlichen Maschinen durch Formblasen, Extrusion oder Spritzguß verarbeitet werden. Sie können als thermoplastische Kautschuke, Werkstoffe, Schmelzkleber, Mineralöladditive und zur Herstellung photopolymerer Druckplatten eingesetzt werden. In Kombination mit anderen Thermoplasten können sie zur Verbesserung der Zähigkeit, wie Schlagzähigkeit, Fließeigenschaften und des Oberflächenbildes verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren können bevorzugt als Verträglichmacher bei Polymerblends, insbesondere für Mischungen aus S/AN, ABS und PPE, eingesetzt werden.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren wurden die nachfolgend beschriebenen Produkte verwendet:

I. Herstellung von Polymeren, die nur eine Hauptkette aufweisen.

Produkt A

Eine Mischung aus 60,5 Gew.-Teilen Styrol, 35 Gew.-Teile Acrylnitril, 3 Gew.-Teile m-Chlormethylstyrol, 2 Gew.-Teile p-Chlormethylstyrol und 20 Gew.-Teile Ethylbenzol werden kontinuierlich in einen Kessel mit Rührer von oben dosiert. Die gleiche Menge wird gleichzeitig aus dem Kessel kontinuierlich entnommen. Die Dosierung wird so eingestellt, daß sich eine mittlere Verweilzeit von 6 h einstellt. Die Monomeren werden bei $150^\circ C$ und 7 bar Druck kontinuierlich thermisch ohne Starterzusatz polymerisiert. Die kontinuierlich ausgetra-

gene Mischung wird über einen Extruder entgast, das als Strang ausgetragene Polymere wird granuliert. Man erhält ein statistisch verteiltes Copolymeres mit $\overline{M}_w = 31.500$.

Produkt B

Durch thermische kontinuierliche Copolymerisation (gemäß A) von 69 Gew.-Teilen Styrol, 20 Gew.-Teilen Acrylnitril, 5 Gew.-Teile Methylmethacrylat, 3,6 Gew.-Teile m-Chlormethylstyrol, 2,4 Gew.-Teile p-Chlormethylstyrol und 35 Gew.-Teile Ethylbenzol stellt man bei $150^\circ C$ und 8 bar bei 7,5 h Verweilzeit ein statistisch verteiltes Copolymeres mit $\overline{M}_w = 48.000$.

Produkt C

Durch thermische kontinuierliche Copolymerisation (gemäß A) von 58 Gew.-Teilen p-Methylstyrol, 39 Gew.-Teilen Acrylnitril, 1,8 Gew.-Teilen m-Chlormethylstyrol, 1,2 Gew.-Teilen p-Chlormethylstyrol und 20 Gew.-Teilen Ethylbenzol stellt man bei $160^\circ C$ und 9 bar bei 6,5 h Verweilzeit ein statistisch verteiltes Copolymeres mit $\overline{M}_w = 67.000$.

II. Herstellung von Polymeren der Nebenkette

Produkt N₁

In einem 10 l-Rührkessel werden 5000 g Toluol und 1040 g Styrol unter N_2 -Atmosphäre und unter Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit vorgelegt und anschließend auf $45^\circ C$ erwärmt. Zur Beseitigung der Verunreinigungen wird die Reaktionslösung portionsweise (5 ml) mit dem Initiator (sek.-Butyllithium, 1,2 gew.-%ig in Pentan) versetzt, bis ein Temperaturanstieg um ca. $0,5^\circ C$ das Einsetzen der Polymerisation anzeigt. Durch unverzügliche Zugabe von 110 mMol sek.-Butyllithium wird die Reaktion gestartet, die Kesselheizung wird auf $60^\circ C$ eingestellt. Man polymerisiert 1 h und kühlt auf $45^\circ C$. Man entnimmt eine Probe, die ein $\overline{M}_w = 10.800$ zeigt.

Produkt N₂

In einem 10 l-Rührkessel werden 5000 g Toluol und 1040 g Styrol mit 120 mMol sek.-Butyllithium gemäß N₁ umgesetzt. Man polymerisiert 1 h bei $60^\circ C$. Anschließend setzt man 115,7 g Butadien

zu. Die Innentemperatur steigt auf 70°C an. Man polymerisiert 2 h bei 70°C und kühlt auf 45°C. Man entnimmt eine Probe, die ein $\overline{M}_w = 96.000$ zeigt.

Produkt N₃

In einem 10 l-Rührkessel werden 5000 g Toluol und 1040 g Styrol mit 35 mMol sek.-Butyllithium gemäß N₁ umgesetzt. Man polymerisiert 1 h bei 60°C. Anschließend setzt man 261 g Butadien zu. Die Innentemperatur steigt auf 78°C an. Man polymerisiert 2 h bei 70°C und kühlt auf 45°C. Man entnimmt eine Probe, die ein $\overline{M}_w = 36.000$ zeigt.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

100 g der Hauptkettenpolymeren A, B oder C werden in 0,8 l trockenem THF gelöst. Man versetzt bei 50°C langsam mit 1 l trockenem Toluol und destilliert anschließend 1,3 l Lösungsmittel ab. Man versetzt mit 1,5 l trockenem THF und anschließend bei 45°C mit 5 mMol sek.-Butyllithium - (3,6 %ig in Pentan).

Zu der Lösung tropft man unter starkem Rühren in 20 min die toluolische Lösung (Menge siehe Tabelle) der Seitenkettenpolymeren N₁, N₂ oder N₃. Man erwärmt in 30 min auf 60°C und fügt 15 ml einer 3,6 %igen Lösung von sek.-Butyllithium zu. Die Reaktionsmischung wird in Methanol gefällt, gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet.

Die erhaltenen mittleren Gesamtmolekulargewichte, \overline{M}_w , sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle

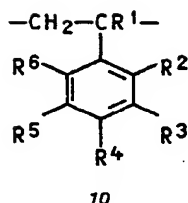
| Bei- spiel Nr. | Hauptkettenpolymeres Menge in [g] | Art | Seitenkettenpolymeres Menge in [g] | Art | Copolymeres \overline{M}_w |
|----------------------|---|-----|--|----------------|---------------------------------|
| 1 | 100 | A | 100 | N ₁ | 109.000 |
| 2 | 100 | A | 50 | N ₁ | 74.000 |
| 3 | 100 | A | 100 | N ₂ | 101.000 |
| 4 | 100 | A | 65 | N ₃ | 160.000 |
| 5 | 100 | B | 80 | N ₂ | 110.000 |
| 6 | 100 | B | 30 | N ₃ | 86.000 |
| 7 | 100 | C | 110 | N ₁ | 142.000 |
| 8 | 100 | C | 70 | N ₂ | 105.000 |
| 9 | 100 | C | 10 | N ₃ | 79.000 |
| 10 | 100 | C | 100 | N ₃ | vernetzt |

Ansprüche

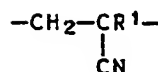
1. Copolymere mit Durchschnittsmolekulargewichten (\overline{M}_w) von 10 000 bis 2 Millionen, die Strukturein-

heiten der allgemeinen Formeln I, II und III in den nachfolgend genannten Bereichen in Mol.%, bezogen auf das Copolymere aus I bis III, einpolymerisiert enthalten

• 1 40 bis 90 Mol.% der Einheit

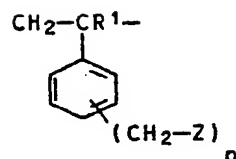


II 10 bis 60 Mol.% der Einheit



und

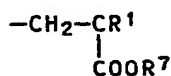
III 0,01 bis 10 Mol.% der Einheit



wobei stehen für R¹ bis R⁶ = Wasserstoff oder C₁-bis C₈-Alkylreste; n = 1, 2 oder 3 und wobei der Rest Z ein durch anionische Polymerisation mit vorzugsweise Lithiumverbindungen hergestelltes Polymerisat mit Durchschnittsmolekulargewichten (Gewichtsmittel w) von 2000 bis 1 Million darstellt.

2. Copolymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß n = 1 ist.

3. Copolymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieses zusätzlich zu den Struktureinheiten I bis III noch 1 bis 20 Mol.%, bezogen auf das Copolymeres aus I bis IV, der Struktureinheit



einpolymerisiert enthalten, wobei R⁷ steht für C₁-bis C₈-Alkyl oder Cycloalkyl.

4. Copolymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat Z ein Durchschnittsmolekulargewicht von 5.000 bis 100.000 bei Gesamtmolekulargewichten des Polymeren von 20.000 bis 400.000 aufweist und daß ferner das Polymerisat Z mindestens ein Monomeres ausgewählt aus der Gruppe von Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol, Butadien, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien oder Gemischen davon einpolymerisiert

enthält.

5. Verwendung von Copolymeren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Mischungen mit anderen Polymeren.

6. Verwendung von Copolymeren nach Anspruch 1 zur Herstellung von S/AN-Copolymerisat/Polyphenylenethermischungen.

7. Verwendung von Copolymeren gemäß Anspruch 1, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Poly-

meren, zur Herstellung von Formteilen.

8. Formteile enthaltend Copolymere gemäß Anspruch 1.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

10

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 201 787
A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86105794.1

(51) Int. Cl.4: C08G 81/02

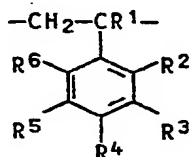
(22) Anmeldetag: 26.04.86

(30) Priorität: 04.05.85 DE 3516070

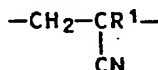
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.11.86 Patentblatt 86/47(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL(86) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 10.08.88 Patentblatt 88/32(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)(72) Erfinder: Taubitz, Christof, Dr.
In der Dreispitz 15
D-6706 Wachenheim(DE)
Erfinder: Seiler, Erhard, Dr.
Erpolzheimer Strasse 1
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Hambrecht, Juergen, Dr.
Am Klosterwald 31
D-4400 Muenster-Hiltrup(DE)

(54) Copolymeres mit Styrol-Acrylnitril-Copolymeren in der Hauptkette und über Benzylbrücken gebundenen Polymerisaten in der Seitenkette (Kammpolymere).

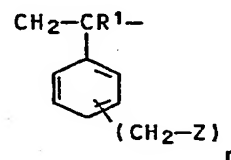
(57) Die Erfindung betrifft Copolymere mit Durchschnittsmolekulargewichten (Gewichtsmittel \bar{M}_w) von 10 000 bis 2 Millionen, die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln I, II und III in den nachfolgend genannten Bereichen in Mol.%, bezogen auf das Copolymere, einpolymerisiert enthalten
I 40 bis 90 Mol.% der Einheit



II 10 bis 60 Mol.% der Einheit



III 0,01 bis 10 Mol.% der Einheit



wobei stehen für R^1 bis R^6 = Wasserstoff oder C₁- bis C₈-Alkylreste; n = 1, 2 oder 3 und wobei der Rest Z ein durch anionische Polymerisation mit vorzugsweise Lithiumverbindungen hergestelltes Polymerisat mit Durchschnittsmolekulargewichten (Gewichtsmittel \bar{M}_w) von 2000 bis 1 Million darstellt.

Die Copolymeren werden zur Herstellung von Mischungen mit anderen Polymeren oder zur Herstellung von Formteilen verwendet.

EP 0 201 787 A3

und



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 5794

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4) |
| A | POLYMER JOURNAL, Band 7, Nr. 2, 1975, Seiten 228-233, The Society of Polymer Science, Tokyo, JP; K. ISHIZU et al.: "Formation of multi-branched graft copolymer by coupling reaction" * Seite 228, "Abstract" * | | C 08 G 81/02 |
| A | US-A-3 627 837 (F.J. WEBB et al.) * Anspruch 1; Spalte 1, Zeile 75 - Spalte 2, Zeile 7 * | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4) |
| | | | C 08 G |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 22-04-1988 | Prüfer VAN HUMBEECK F.W.C. |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)